

Patent/Publication: JP62030124A SOLUTION OF SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE

Bibliography**DWPI Title**

Sulphonated poly:aryl-ether! sulphone! solns. in mixt.of hydroxylic and ketone solvents, for semipermeable membrane prodn. for water purificn.

English Title

SOLUTION OF SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE

Assignee/Applicant

Standardized: ICI PLC

Inventor

PIITAA TAUNZENZO KAADEYUU; DEBITSUDO ROBAATO HOOMUZU; JIYON UIRIAMU SUMISU

Publication Date (Kind Code)

1987-02-09 (A)

Application Number / Date

JP1986117706A / 1986-05-23

Priority Number / Date / Country

GB198513103A / 1985-05-23 / GB

JP1986117706A / 1986-05-23 / JP

Abstract

No Abstract exists for this Record

Classes/Indexing**IPC**

IPC Code(1-7) B01D 13/04 C08J 3/04 C08J 5/18 C08L 81/06

(7)

| Current IPC-R | Invention | Version | Additional | Version |
|---------------|------------|----------|------------|---------|
| Advanced | C08J 5/18 | 20060101 | | |
| | B01D 67/00 | 20060101 | | |
| | B01D 71/68 | 20060101 | | |
| | B01D 71/82 | 20060101 | - | - |
| | C08J 3/09 | 20060101 | | |
| | C08L 81/00 | 20060101 | | |
| | C08L 81/06 | 20060101 | | |
| | | | | |
| Core | C08J 5/18 | 20060101 | | |
| | B01D 67/00 | 20060101 | | |
| | B01D 71/00 | 20060101 | - | - |
| | C08J 3/02 | 20060101 | | |
| | C08L 81/00 | 20060101 | | |
| Subclass | - | - | - | - |

ECLA

B01D 67/00F10 B01D 71/68 C08J 3/09B+L81/06

JP FI Codes

B01D 13/04 N; B01D 71/68 ; B01D 71/82 500 ; C08J 3/04 Z; C08J 5/18 ; C08L 81/00 ; C08L 81/00 LRF; C08L 81/06 LRF

JP F Terms

4D006: GA03; GA06; GA41; MA01; MA07; MA25; MA31; MC63 X; MC74 X; NA04; NA10; NA13; NA17; NA18; NA62; PA01; PB03; PB08

4F070

4F071: AA64; AA78; AA88; AB17 A; AC05 A; AC07 A; AE19 A; AG32; AH02; BA02; BB01; BB02; BC01; BC02; BC12

4J002: CN03 1; DE02 7; EC03 7; EC04 7; EE03 6; GD05

DWPI Manual Codes Expand DWPI Manual Codes

Legal Status

INPADOC Legal Status

Get Family Legal Status

Family

Family

INPADOC Family (12)

| Publication Number | Publication Date | Inventor | Assignee/Applicant | Title |
|--------------------|------------------|---------------------------|---|--|
| GB198513103D0 | 1985-06-26 | - | ICI PLC | SOLUTION OF POLYMERIC MATERIAL |
| DK198602437D0 | 1986-05-23 | CARDEW PETER TOWNSEND | ICI PLC | OPLOESNING AF POLYMERT MATERIALE |
| GR19861335A1 | 1986-08-28 | PETER CARDEW TOWNSEND | ICI PLC | SOLUTIONS OF POLYMERIC MATERIALS |
| DK198602437A | 1986-11-24 | CARDEW PETER TOWNSEND | ICI PLC | OPLAESNING AF POLYMERT MATERIALE |
| EP202849A2 | 1986-11-26 | Cardew Peter Townsend | IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC | Solution of polymeric material |
| AU198657826A | 1986-11-27 | CARDEW PETER TOWNSEND | ICI PLC | SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS |
| JP62030124A | 1987-02-09 | PIITAA TAUNZENDO KAADEYUU | ICI PLC | SOLUTION OF SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE |
| ZA198603715A | 1987-02-25 | CARDEW PETER TOWNSEND | ICI PLC | SOLUTION OF POLYMERIC MATERIAL |
| ES555282D0 | 1987-07-16 | - | ICI PLC | PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE POLIARILETERSULFONA |
| ES198707121A1 | 1987-10-01 | - | ICI PLC | PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE POLIARILETERSULFONA |
| EP202849A3 | 1988-01-07 | Cardew Peter Townsend | IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF | Solution of polymeric material |
| AU591902B2 | 1989-12-21 | CARDEW PETER TOWNSEND | ICI PLC | SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS |

Description

No Description exists for this Record

Citations

Citation

 Expand Citing Patents (1)

Cited Patents (0)

Cited Non-patents (0)

Other

Index Terms

DÉSALINATE

Copyright 2007-2010 THOMSON REUTERS

Patent/Publication: EP202849A3 Solution of polymeric material

Bibliography**Original Title**

Solution of polymeric material

Assignee/ApplicantStandardized: **IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC**

Original: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC

Inventor

Cardew Peter Townsend; Holmes David Robert; Smith John William

Publication Date (Kind Code)

1988-01-07 (A3)

Application Number / Date

EP1986303635A / 1986-05-13

Priority Number / Date / Country

GB198513103A / 1985-05-23 / GB

EP1986303635A / 1986-05-13 / EP

Abstract**Abstract**

A polymer solution contains a sulphonated polyarylethersulphone in a solvent mixture containing at least two components, one of which is a hydroxy group containing compound selected from water, an alkanol or a glycol and the other of which is a ketone. The solvent mixture typically has a delta-H in the range from 3 to 8.5; a delta-P in the range from 4 to 8 and a delta-D in the range 7.2 to 9.5. Each component of the solvent mixture is a liquid or low melting solid which is a non-solvent or poor solvent for the sulphonated polyarylethersulphone. Solvent mixtures which may be used include water and methyl ethyl ketone; water and acetone and ethylene glycol and acetone. The solutions can be used to produce an asymmetric membrane.

Classes/Indexing**IPC**IPC Code(1-7) **C08J 3/08** B01D 13/04 C02F 1/44 C08J 5/22 C08L 81/06

(4)

| Current IPC-R | Invention | Version | Additional | Version |
|---------------|------------|----------|------------|---------|
| Advanced | C08J 5/18 | 20060101 | - | - |
| | B01D 67/00 | 20060101 | | |
| | B01D 71/68 | 20060101 | | |
| | B01D 71/82 | 20060101 | | |
| | C08J 3/09 | 20060101 | | |
| | C08L 81/00 | 20060101 | | |
| | C08L 81/06 | 20060101 | | |
| Core | C08J 5/18 | 20060101 | - | - |
| | B01D 67/00 | 20060101 | | |
| | B01D 71/00 | 20060101 | | |
| | C08J 3/02 | 20060101 | | |
| | C08L 81/00 | 20060101 | | |
| Subclass | - | - | - | - |

| Original IPC-R | Invention | Version | Additional | Version |
|----------------|------------|----------|------------|---------|
| Advanced | B01D 67/00 | 20060101 | - | - |
| | B01D 71/68 | 20060101 | | |
| | C08J 3/09 | 20060101 | | |
| Core | B01D 67/00 | 20060101 | - | - |
| | B01D 71/00 | 20060101 | | |
| | C08J 3/02 | 20060101 | | |
| Subclass | - | - | - | - |

DWPI Manual Codes

Expand DWPI Manual Codes

Legal Status**INPADOC Legal Status**

| Gazette Date | Code | Description |
|--------------|-------|---|
| 2007-08-08 | RIN1 | INVENTOR (CORRECTION) CARDEW, PETER TOWNSEND |
| 2007-08-08 | RIN1 | INVENTOR (CORRECTION) HOLMES, DAVID ROBERT |
| 2007-08-08 | RIN1 | INVENTOR (CORRECTION) SMITH, JOHN WILLIAM |
| 1991-06-26 | 18D - | DEEMED TO BE WITHDRAWN 1990-12-17 |
| 1989-06-07 | 17Q + | FIRST EXAMINATION REPORT 1989-04-24 |
| 1988-08-10 | 17P + | REQUEST FOR EXAMINATION FILED 1988-06-14 |
| 1988-01-07 | AK + | DESIGNATED CONTRACTING STATES: EP 0202849 A3 AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE |
| 1986-11-26 | AK + | DESIGNATED CONTRACTING STATES: EP 0202849 A2 AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; LU; NL; SE |

Get Family Legal Status

EPO License

Expand License

EPO Procedural Status

Expand EPO Procedural Status

Family**Family****INPADOC Family (12)**

| Publication Number | Publication Date | Inventor | Assignee/Applicant | Title |
|--------------------|------------------|---------------------------|----------------------------------|--|
| GB198513103D0 | 1985-06-26 | - | ICI PLC | SOLUTION OF POLYMERIC MATERIAL |
| DK198602437D0 | 1986-05-23 | CARDEW PETER TOWNSEND | ICI PLC | OPLOESNING AF POLYMERT MATERIALE |
| GR19861335A1 | 1986-08-28 | PETER CARDEW TOWNSEND | ICI PLC | SOLUTIONS OF POLYMERIC MATERIALS |
| DK198602437A | 1986-11-24 | CARDEW PETER TOWNSEND | ICI PLC | OPLAESNING AF POLYMERT MATERIALE |
| EP202849A2 | 1986-11-26 | Cardew Peter Townsend | IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC | Solution of polymeric material |
| AU198657826A | 1986-11-27 | CARDEW PETER TOWNSEND | ICI PLC | SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS |
| JP62030124A | 1987-02-09 | PIITAA TAUNZENDO KAADEYUU | ICI PLC | SOLUTION OF SULFONATED POLYARYL ETHER SULFONE |
| ZA198603715A | 1987-02-25 | CARDEW PETER TOWNSEND | ICI PLC | SOLUTION OF POLYMERIC MATERIAL |
| ES555282D0 | 1987-07-16 | - | ICI PLC | PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE POLIARILETERSULFONA |
| ES198707121A1 | 1987-10-01 | - | ICI PLC | PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA SOLUCION A BASE DE |


| | | | | |
|------------|------------|--------------------------|--|---|
| | | | | POLIARILETERSULFONA |
| EP202849A3 | 1988-01-07 | Cardew Peter Townsend | IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC London SW1P 3JF | Solution of polymeric material |
| AU591902B2 | 1989-12-21 | CARDEW PETER TOWNSEND | ICI PLC | SULPHONATED POLYARYLETHERSULPHONE SOLUTIONS |

Claims

No Claims exist for this Record

Description

Description


 Expand Description

Citations

Citation

Citing Patents (0)

 Expand Cited Patents (1)

 Expand Cited Non-patents (2)

Other

Attorney / Agent

Parr, Ronald Edward

Designated States

European patent: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-30124

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

序内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月9日

C 08 J 3/04

CEZ

Z-8115-4F

B 01 D 13/04

CEZ

N-8314-4D

C 08 J 5/18

CEZ

8115-4F

※審査請求 未請求 発明の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 スルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液

⑯ 特 願 昭61-117706

⑰ 出 願 昭61(1986)5月23日

優先権主張 ⑱ 1985年5月23日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8513103

⑳ 発 明 者 ビーター タウンゼン イギリス国, マンチエスター, アームストン, デイビーハ
ド カーデュー ルム ウォーリングフオード ロード, 23

㉑ 発 明 者 デイビッド ロバート イギリス国, チェシャー, フロツズハム, ブラツケン ウ
ホームズ ニイ 13

㉒ 出 願 人 インベリアル ケミカル イギリス国, エスダブリュ1ビー 3 ジエイエフ, ロンド
ル, インダストリーズ ン, ミルバンク, (番地なし), インベリアル ケミカル
パブリック リミテ ハウス
イド カンパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

最終頁に続く

明細書の序文(内容に変更なし)
明 細 書

1. 発明の名称

スルホン化ポリアリールエーテルスルホンの溶液

2. 特許請求の範囲

1. 溶剤混合物中スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンの溶液であって、該溶剤混合物が少なくとも2種類の成分を含有し、その各々がスルホン化されたポリアリールエーテルスルホンのための非溶剤又は不良溶剤である低融点固体又は液体であり、その一方が水、アルコール又はグリコールから選択されたヒドロキシル基含有化合物であり、そして他方がケトンである前記溶剤。

2. 前記溶剤混合物が3〜8.5の範囲のアルター-H、4〜8の範囲のアルター-P、及び7.2〜9.5の範囲のアルター-Dを有する特許請求の範囲第1項に記載の溶液。

3. 前記溶剤混合物がヒドロキシル基含有化合物である1つの成分とケトンである第2成分とから

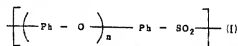
なる特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の溶液。

4. 前記溶剤混合物の1つの成分が6未満のアルター-P及び5未満のアルター-Hを有し、そして他方の成分が8以上のアルター-P及び5以上のアルター-Hを有する特許請求の範囲第3項に記載の溶液。

5. 前記溶剤混合物の各成分が約100 ppm以上のTLVを有する特許請求の範囲第1項〜第4項のいずれか1項に記載の溶液。

6. 前記溶剤混合物が、メチルエタノールと水、アセトンと水、又はエチレングリコールとアセトンからなる特許請求の範囲第1項〜第5項のいずれか1項に記載の溶液。

7. 前記スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンが次の式(I)、



(式中、Phはフェニレン残基であり、そしてPhの少なくとも幾らかはスルホン化されており、

そして n は1又は2であり、そして n の値はポリマー鎖に七つて異なることができる)

で表わされる反覆単位を有する特許請求の範囲第1項〜第5項のいずれか1項に記載の溶媒。

8. 非対称半透膜の製造方法であって、該方法が、溶剤混合物中スルホン化されたポリアリアルエーテルスルホンの溶液を形成し、該溶液を支持体上に注型又は流延して該支持体上にフィルムを形成し、該支持体上の溶液の注型又は流延フィルムを凝固浴に浸漬し、そして該凝固浴から膜を回収することを喜んで成り、そして溶剤混合物中スルホン化されたポリアリアルエーテルスルホンの前記溶液において、該混合物が少なくとも2種類の成分を含有し、その各々がスルホン化されたポリアリアルエーテルスルホンのための非溶剤又は不良溶剤である臨界点固体又は液体であり、その一方が水、アルコール又はグリコールから選択されたヒドロキシ基含有化合物であり、そして他方がネトンであることを特徴とする方法。

9. 特許請求の範囲第8項の方法により得られ

のための補強支持体として機能する一層厚い多孔性層を有することにより特徴付けられる。

英国特許第1258851明細書は特殊な構造を有するスルホン化されたポリアリアルエーテルスルホンを開示している。これらの材料は、イオン交換樹脂として、そして電気透析、燃料セル用、透過及び逆浸透を含む多数の用途のための膜の製造に達するものとして開示されている。ヨーロッパ特許第8994明細書は、簡単に且つ容易に調製することができるスルホン化技法により製造される他のスルホン化ポリアリアルエーテルスルホンを開示しており、そしてこれらの材料もまた脱塩及び他の工程のための膜を製造するのに使用される。

スルホン化されたポリアリアルエーテル、例えばスルホン化されたポリアリアルエーテルスルホンの溶液の製造のために、該ポリマーのための種種の既知の溶剤、特にジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシドのごとき非プロトン性極性溶剤が提案されている。これらの溶剤を単独で使

用する膜を用いて逆浸透又は限外透過を行うことにより、海水を脱塩し、又は塩水もしくは工業用排水を精製する方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明はポリマー材料の溶液に関し、そしてさらに詳しくは、スルホン化されたポリアリアルエーテルスルホンの非対称半透膜の製造のための前記溶液の使用に関する。

〔従来の技術〕

限外透過及び逆浸透のごとき分離工程において有用な膜はポリマー材料の溶液を注型又は流延することにより製造することができる。逆浸透のために使用することができる非対称半透膜は、フィルム形成性イオン交換材料の溶液を支持体上に注型又は流延し、そして次に該イオン交換材料のための非溶剤を用いてフィルムを凝固せしめることにより製造することができる。非対称半透膜は、膜の活性層として機能する薄い密着層と致性層

を用いることができるが、注型又は流延溶液は液体の混合物及び/又は膨潤剤を含有することが好ましく、そしてポリマーのための非溶剤である少なくとも1種類の材料、例えば水を含有することが好ましく、このような非溶剤はポリマーフィルムを凝固及び前記の非対称構造の形成を促進する。

D.R. Lloyd及び共同研究者の一連の報告において、2つの成分から成りその一方が特定のスルホン化ポリアリアルエーテルスルホンのための実質的な非溶剤である溶剤混合物を用いる、スルホン化されたポリアリアルエーテルスルホンからの膜の製造方法が報告されている。Lloyd等の報告の多くにおいて、使用されるポリマーは一般に英国特許第1258851明細書の実施例において使用されているそれに一般的に類似している〔特に、ACSシンポジウム・シリーズ153, *Synthetic Membranes* Vol 1, A.F. Turbak 編, 1981, 327〜350頁; *Desalination*, 46(1983) 327〜334頁; 及び *Journal of Membrane Science*, 22(1985)1〜29頁を参照のこと

と1)。ヨーロッパ特許第8894明細書に記載されているポリマーの使用はLloyd等、*Polym. Mater. Sci. Eng.*, 50, 1984年5月、152~155頁に開示されており、そして*Poly. Mater. Sci. Eng.*, 51, 1984、713~717にさらに詳細に記載されている。英国特許第1258851明細書のポリマーを使用する場合、Loid等は溶剤として典型的にはテトラヒドロフランとホルムアミドの混合物を使用する。ヨーロッパ特許第8894明細書のポリマーと共に使用される溶剤混合物は、ヘキサエタンとホルムアミドとの混合物である。Lloyd等の報告の幾つかにおいて注目される他の溶剤混合物はジオキサンとホルムアミドの混合物であるが、この混合物の使用の詳細は示されていない。本発明者等は、テトラヒドロフランがヨーロッパ特許第8894明細書のポリマーと複合体を形成する傾向があることを見出し、そしてヨーロッパ特許第8894明細書に開示されているタイプのポリマーをテトラヒドロフランとホルムアミドとの溶剤混合物と共に使用する場合、膜を製造

ールエーテルスルホンのための非溶剤又は不良溶剤である低融点固体又は液体であり、その一方は水、アルコール又はグリコールから選択されるヒドロキシル基含有化合物であり、そして他方はケトンである。

今後、便宜上、スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンで“スルホン化ポリスルホン”と称するであろう。

溶剤混合物の成分は周囲温度において液体であるか又は低融点固体である。“低融点固体”とは、室温温度において固体であり、そして50℃以下の融点を有する材料を意味する。

溶剤混合物の成分はスルホン化ポリスルホンのための非溶剤又は不良溶剤であり、そしてポリマーは典型的には各成分に5重量%以下、好ましくは1重量%未満、特に0.1重量%未満の量で溶解する。

溶剤混合物の成分は、及びその比率は該溶剤混合物が特定の範囲のアルター-H、アルター-P及びアルター-Dを有するような比率で存在する。さら

するために満足いく程度を得ることはできなかった。さらに、Lloyd等により広範に使用されているホルムアミドは20 ppmのTLVを有することが報告されており、そしてそれ故に使用に際し毒性災害を示す。

本発明者等の先行して公開されていないヨーロッパ特許出願公開第142973において、本発明者等は特定の時価を有する少なくとも3種類の成分を含有する溶剤中スルホン化ポリアリールエーテルスルホンの程度を開示している。このような溶剤を使用することにより、フラックス(flux)性と塩拒絶性の有用な組合わせを有する非対称半透膜を製造することができる。本発明者等は今や、非対称半透膜の製造のために適当なポリマー程度を得るために他の溶剤混合物を使用することができるとを見出した。

この発明に従えば、溶剤混合物中スルホン化されたポリアリールエーテルスルホンの程度が提供され、この溶剤混合物は少なくとも2種類の成分を含有し、各成分は該スルホン化されたポリアリ

ルに詳しくは、溶剤混合物は3~8.5の範囲のアルター-H、4~8の範囲のアルター-P、及び7.2~9.5の範囲のアルター-Dを有する。

溶剤混合物の成分、及びそしてその比率は、少なくともスルホン化ポリスルホンの存在下で、該溶剤混合物が1つの液相を形成し、そして該溶剤混合物の成分のいずれも該溶剤混合物の他の成分と又はスルホン化ポリスルホンと反応せず又は複合体を形成しないようなものである。

溶剤混合物は便利にはヒドロキシル基含有化合物(以後単に“ヒドロキシル化合物”と称する)とケトンとのみから成る。

2成分から成る溶剤混合物において、

- 一方の成分が5未満のアルター-Pを有し、そして他方の成分が5以上のアルター-Pを有すること；及び/又は
- 一方の成分が5未満のアルター-Hを有し、そして他方が5以上のアルター-Hを有すること；が好ましい。この発明の2成分溶剤混合物においては、条件a)及びb)の両者が満足される。

好ましい溶剤混合物及び溶剤混合物の好ましい成分に言及する場合、アルター-H、アルター-D、及びアルター-Pに言及される。アルター-H、アルター-D及びアルター-Pは溶剤混合物の、及び溶剤混合物の成分である各材料の溶解度パラメータの成分であり、そして次の表現に関する。

以下F余白

$$(\text{アルター-O})^2 = (\text{アルター-H})^2 + (\text{アルター-D})^2 + (\text{アルター-P})^2$$

ここで、アルター-Oは溶解度パラメータであり、そして次のように表現される。

$$(\text{アルター-O}) = \left(\frac{dE_v}{V} \right) +$$

ここで、

dE_v は分子凝集エネルギーであって、およそ

$dH-RT$ に等しく；

dH は蒸発潜熱であり；

R は気体定数であり；

T は絶対温度であり；そして

V は分子容である。

さらに詳しくは、アルター-Hは溶解度パラメータの氷炭結合成分であり、アルター-Dは溶解度パラメータの分散成分であり、そしてアルター-Pは溶解度パラメータの極性成分である。

溶解度パラメータの概念は科学文献中の多くの報告、例えば特に C.M. Hansen, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 8, 1969年3月,

2~11頁に検討されている。溶解度パラメータが考慮されている他の報告は、例えば Chemical Reviews, 75 (1975) 731-753頁；及び Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" 第2版、増刊号(1971) 889-910頁である。

アルター-H、アルター-D及びアルター-Pの定義は Hansen の報告に記載されており、そしてこれらを用いて溶剤混合物の成分として使用するために適当な材料を決定することができる。

ヒドロキシ化合物はアルコールであることができ、そして好ましくは飽和脂肪族アルコールである。アルコール及びグリコールの両者は炭化水素鎖中にエーテル結合を含有することができる。ケトンでは好ましくは飽和脂肪族ケトンである。

溶剤混合物の1つの成分は6未満のアルター-P及びさらに5未満のアルター-Hを有する材料であることができる。このような材料にはアセトン及びメチルエチルケトンが含まれる。前記のタイプの材料は好ましくは6以上のアルター-P及び5以

上のアルター-Hを有する材料と共に使用される。この後者のタイプの材料にはメタノール、ジエチレングリコール、及び水が含まれる。

溶剤混合物の成分として使用することができる他の成分は、6未満のアルター-P及び5以上のアルター-Hを有するものである。このような材料にはエタノール、2-プロパノール、エチレングリコール、2-エトキシエタノール及び2-アトキシエタノールが含まれる。これらの材料は好ましくは、上に特定した好ましい範囲のアルター-H、アルター-P及びアルター-Dを有する溶剤混合物を提供するよう1又は複数の他の材料と共に用いられる。

溶剤混合物を得るために他の材料及び材料の組み合わせを用いることができ、この場合該材料及びその組み合わせが上に特定した特性を有するポリマーの溶解及び溶剤混合物をもたすことを条件とする。

溶剤混合物の成分は、該溶剤混合物が異物を溶解する可能性が比較的少なく、そして特に毒性が低

いか又は無視できるものとなるものであることが好ましい。好ましくは、溶剤混合物の含有成分は約100 ppm以上、そして時に200 ppm以上のTLVを有する。TLVの値は、1975年にAmerican Conference of Governmental Industrial Hygienistsにより発行された“TLVs for Chemical Substances and Physical Agents in Workroom Environment”に記載されている。後で詳細に検討するように、溶剤混合物の成分の1つが比較的低毒性であることが好ましく、そしてこのような材料は比較的低い引火点を有することが希望されよう。従って、このような材料を含有する希薄の取扱は好ましくは引火源の存在しないところで行われる。

この焼明2成分溶剤混合物は、水とメチルエタノール、水とアセトン、及びエチレンジオキサンとアセトンを包含する。

溶剤混合物中に溶解するスルホン化ポリスルホン好ましくは、次の式(II)。

式(II)

で表わされる反応単位と共に有する。

上記式において、

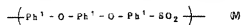
Ph^1 はフェニレン環基、好ましくはパラ-フェニレン環基を意味し；

Ph^2 は1個又は2個の基- SO_3M を有するフェニレン環基、好ましくはパラ-フェニレン環基を意味し；

M は水素原子、金属原子及び/又は基 NR_4 である。基 M は同一であり又は異っており、そして基 M の比率は基- SO_3 の満たされていない原子価と結合するものに十分なものであり；そして

R は水素原子又はアルキル基である。

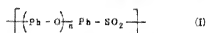
スルホン化ポリスルホンはまた、次の式(III)。



(式中、 Ph^1 は前記の通りである。)

で表わされる反復単位を式(II)及び式(III)で表わされる反復単位と共に有する一定比率の非スルホン化コポリマーを含有することができる。

式(II)の反復単位において、 Ph^2 がオルト-又は

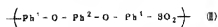


(式中、 Ph はフェニレン環基、好ましくはパラ-フェニレン環基を意味し、この基 Ph の少なくとも幾らかはスルホン化されており；そして

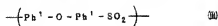
n は1又は2であり。そしてポリマー鎖に就て真ん中がである。)

で表わされる反復単位を有するものである。

n の値が1のみ、又は2のみであるスルホン化ポリスルホンでもよいが、幾つかの反復単位については n が1であり、そして他の反復単位については n が2であるようなコポリマーを使用するのが好ましく、このタイプのポリマーは特許コーロップ特許第894明細書中に記載されている。好ましいポリマーは次の式(IV)。



で表わされる反復単位を、次の式(V)。



パラ-フェニレン環基であれば典型的には1個の基- SO_3M が存在し、他方 Ph^2 がメタ-フェニレン環基であれば典型的には2個の基- SO_3M が存在する。 Ph^2 がオルト-フェニレン環基である場合、- SO_3M 基は一方のエーテル基に対してメタ-であり他方のエーテル基に対してメタ-である位置に存在し、これ以上のスルホン化は- SO_3M を相互にメタ-に位置せしめる。 Ph^2 がパラ-フェニレン環基である場合、- SO_3M 基は一方のエーテル基に対してオルト-であり他方のエーテル基に対してメタ-の位置に存在する。 Ph^2 がメタ-フェニレン環基である場合、2個の- SO_3M 基は一方のエーテル結合に対してオルト-であり他方のエーテル基に対してパラ位である位置に存在する。

スルホン化ポリマーは、反復単位(II)及び(III)から成るコポリマーをスルホン化することによって製造することができる。このスルホン化は、コポリマーを濃硫酸(98 wt%)に常温強度にて溶解し、そしてこの混合物を、式(II)の反復単位中のサフユニット-O- Ph^1 -O-を喪失しすべてスルホン

化するのに十分な時間において溶解することにより容易に行うことができる。スルホン化にかけられるコポリマーは適切には1~99モル%のユニットⅡ及び対応する99~1モル%のユニットⅢを有し、そして時に2.5~67モル%のユニットⅣ及び対応する97.5~33モル%のユニットⅤを有する。スルホン化は少なくとも90%のユニットⅢをユニットⅡに転換するように行う。濃硫酸を用いるスルホン化はヨーロッパ特許第8894明細書に記載されている。

スルホン化ポリスルホン は高分子量のポリマー材料であって、該ポリマーの換算粘度(RV)(25℃にて、ジメチルホルムアミド中該ポリマーの1重量%溶液として測定される)は0.2以上、そして好ましくは0.4以上である。ポリマーは2.5までのRVを有するものであってもよいが、ポリマーのRVは2.0を超えないことが一般に好ましい。

スルホン化されるべきコポリマーは、便利には、所望の反復単位Ⅱ及びⅢをもたすモノマー混合物を用いて調製され、そしてこのためにユニット

Ⅱ及びⅢはポリマー鎖にそってランダムに分布する。従って、スルホン化コポリマー中では、ユニットⅡ〔及びⅢ〕、並びにⅡもまたポリマー鎖にそってランダムに分布する。

スルホン化ポリスルホンは $\text{H}_2\text{SO}_4\text{M}$ を含有し、ここでMは水素、金属原子又は NH_4^+ であることができる。Mが2価金属原子、特にアルカリ土類金属であるスルホン化ポリスルホンは本発明者等の先行して公表されないヨーロッパ特許出願公開第145305の対象であり、この明細書はさらにこのような2価金属塩の製造方法、及び非対称半造膜の製造のためのその使用を開示している。

この明細書において開示されるように、希釈混合物の成分及びその比率が、該希釈混合物が特定された範囲のアルターH、アルターP及びアルターDを有するようなものであることが好ましい。本発明者等は、アルターH、アルターP及びアルターDの好ましい値はスルホン化ポリスルホンの性質に依存し、そして2価金属塩が使用される場合、アルターHの好ましい値はさらに限定された

範囲内、時に4~5.5の範囲内にあることを見出した。

この発明に従って使用される希釈混合物は前記の系を包含する。

スルホン化ポリスチレンは希釈混合物中に好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは15重量%以上、時に20重量%以上、例えば25~30重量%で溶解する。希釈混合物中に溶解するポリマーの量は、得られた溶液が膜に圧延又は流延することができる量であり、そしてこれは希釈混合物の2成分に依存するのみならず、スルホン化ポリスルホン、ポリマーの分子量、及びポリマーのスルホン化の程度にも依存する。

従ってさらに詳細に検討するように、この発明の希液は膜の製造のために使用することができる。

メチルエチルケトンと水、アセトンと水、及びエチレンジリコールと水のいずれかから成る希釈混合物が、Mが水素原子であるスルホン化ポリスルホンから膜を製造するために使用された。

希釈混合物の少なくとも1つの成分が、市販を

庄型又は流延する条件下で揮発性であり、そして少なくとも部分的に揮発することが好ましい。好ましくは、希釈混合物の残りの成分は、揮発性成分の残るか又はすべての揮発によりスルホン化ポリスルホンが希釈混合物の残りの成分中で不溶性になるようなものである。希釈混合物の組成は好ましくは、希釈混合物の一種揮発性の成分の揮発により、その中にスルホン化ポリスルホンが溶解しにくい混合物であってスルホン化ポリスルホンがそれから沈降する混合物がもたらされるようなものである。

この明細書において検討するように、広範囲の希釈混合物を使用することができる。式Ⅱ及び式Ⅲの反復単位、そしておそらくさらに式Ⅳの反復単位を含有するスルホン化ポリスルホンのために、本発明者等は75重量%以上のメチルエチルケトンと残余部の水から成る混合物から満足すべき膜を有する希釈混合物を得た。希釈混合物は80~90重量%のメチルエチルケトン及び残余部の水を含有し、例えば84重量%のメチルエチルケ

トン及び16重量%の水の混合物である。

他の溶剤混合物はアセトン及び水から成り、そして80重量%以上のアセトンと残余部の水を含有する。この溶剤混合物は便利には85〜95重量%のアセトン及び残余部の水を含有し、例えば90重量%のアセトンと10重量%の水との混合物である。

他の溶剤混合物はエチレングリコール及びアセトンから成る。この溶剤混合物は便利には20〜50重量%のエチレングリコール、典型的には40重量%までのエチレングリコールと残余部のアセトンとを含有する。

以下が白

確認することができる。

前記の層の調製は、任意の適当な形状(例えば粉末、チップ、顆粒)のスルホン化ポリスルホンを混合溶剤中に溶解して、好ましくはスルホン化ポリスルホン10〜40重量%を含有する溶液を形成することによって実施することができる。

ポリマーの層解および支持体上への圧縮又は膨張は雰囲気温度で実施することができるが、所望により、より低温またはより高温例えば0℃〜100℃を扱うこともできる。しかしながら、その範囲は溶剤混合物のいずれの成分の沸点よりも低くすべきである点に注意されたい。

前記溶剤混合物中のスルホン化ポリスルホンの層解は、膨潤剤を含有することができる。膨潤剤としては広範な材料を使用することができ、代表的には水溶性化合物としては二官能性カルボン酸である。マレイン酸が適当な膨潤剤である。膨潤剤の量は、特定の膨潤剤、スルホン化ポリスルホンおよび溶剤混合物に依存するが、一般には全組成物(膨潤剤、スルホン化ポリスルホンおよび溶剤混

任意の特定のスルホン化ポリスルホンにとっての最も適当な混合物は、基本のポリマー構造(すなわち非スルホン化材料)に依存するだけでなく、ポリマーのスルホン化レベルにも依存する。本明細書において「スルホン化比率」とは、スルホン化ポリマー中のスルホン化フェニレン残基の数対スルホン化ポリマー中の非スルホン化フェニレン残基の数の比率を意味する。このスルホン化比率は $C^{13}N, M, R$ によって測定するのが好ましいが、IR技術を使用することもできる。しかしながら、本発明者が見出したところによると、測定(これはポリマーのイオン交換容量の測定値を与える)が一般に示すスルホン化の程度は、NMRまたはIRによる測定よりも低い。従って、測定を使用することはできるが、スルホン化比率の測定用として好ましい技術ではない。一般に、スルホン化比率の低いポリマーの場合には、溶剤混合物のアルタードおよびアルタードの値を低下させた溶剤混合物が必要である。或る任意のスルホン化ポリマーにとって最も適した混合物は試験によって簡単に

化合物)の重量の少なくとも1%であり、通常は全組成物の重量の10%を超えない。

スルホン化ポリスルホン層解を、支持体上での圧縮又は膨張によって膜に成形する。支持体上での膨張は本質的に雰囲気温度で実施することができるが、所望により、より低温またはより高温を使用することができる。支持体は例えば非孔質平面、例えばガラス板または金属板であることができる。あるいは多孔質支持体例えば織物であることができる。そして、適当な場合には、平面以外の形状をもっていることができる。充分な量の溶液を通常の方法で支持体上に圧縮又は膨張すると所望の厚さ(必要により、適当な機械的手段によって調整することができる)のフィルムが得られる。製造するフィルムの厚さは好ましくは20 μm 〜300 μm 、最も好ましくは50〜250 μm 、特に75〜200 μm である。あるいは、中央マンドレルをもつダイに前記溶液を押し、一部の溶剤を蒸発させ、続いて後端を緩急的に塗すことによって中空繊維を製造することができる。

支持体上の固体フィルムを短時間例えば10秒間〜5分間昇温処理することによって支持体上の固体フィルムから溶剤混合物の少なくとも1つの成分を少なくとも部分的に蒸発させてから、凝固浴に支持体上のフィルムを浸漬するのが有利である。凝固浴は水溶液例えば酢酸塩例えば塩化ナトリウムまたは硝酸ナトリウムの溶液を含むことができ、あるいは例えば前記溶剤混合物の成分1つまたはそれ以上から形成した液体混合物または非溶剤液体であることができる。凝固浴は金属塩例えば塩化ナトリウムまたは硝酸ナトリウムの水溶液であることが好ましい。フラクスの性により高い膜を得るためには、凝固浴は、膜の製造に使用した溶剤混合物の成分1つまたはそれ以上と水との混合物であることができる。凝固浴の温度は一般に -20°C 〜 60°C で、好ましくは 5°C 以下である。凝固処理は1分間〜数時間例えば5〜60分間であることができる。

凝固処理後、膜を回収する。非孔質支持体の場合には膜を支持体から引き離すが、多孔質支持体

の場合には膜が支持体に接着して膜を回収した膜は構造を緩和するために加熱処理にかけることができる。このような加熱処理は、産業代数的には 70°C 〜 150°C における無溶媒水溶液中での浸漬を好ましくは含む。この加熱処理は、多孔質支持体例えば多孔質グラファイト、炭成ステンレスメタルまたは非孔質支持体上の膜の間で膜を加圧($4\sim100\text{ kN/m}^2$)に置いて実施することができる。凝固し、そして加熱処理(行う場合)の後で、膜を好ましくは蒸留水で洗浄していずれかの熱安定溶剤および/または遊離イオン塩を除去し、そして凝いで必要になるまで蒸留水中で貯蔵する。

本発明方法によって製造した膜は、通常の逆浸透または限外透過の技術によって広範囲の水溶性または非水溶性溶質の処型に使用することができる。特に、水例えば塩水および無機溶質の精製に使用することができる。前記の膜はガス分離に使用することもできる。

膜の物性のはらつきの可能性を減少させるため

に、注型又は流延溶剤の調製工程、注型又は流延工程および凝固工程のすべての段階を、時間と温度と湿度との任意深い制御条件下で実施することが望ましい。流延およびその後の蒸発の際に、湿度が相対湿度約65%を超えないこと、例えば相対湿度35〜50%の範囲であることが好ましい。

本発明の膜を使用することのできる逆浸透セルを示す添付図面に於いて説明する。

セルは、膜(2)によって内腔を2つの部分(セクション)に分けた閉鎖容器(1)からなる。膜(2)は多孔質材料例えばポリイミドのシート(3)と接合し、シート(3)は多孔質層(4)〔これは半透性ではなく、膜(2)の機械的変形の防止を補助する〕によって支持される。膜(2)、シート(3)および多孔質層(4)はそれらの端部を縫合で固定し、端部付近の漏れを防止する。容器(1)は膜(2)によって大セクション(5)と小セクション(6)とに分割されている。大セクション(5)には、液体の供給および除去用に2本のポリイミド管(7)(8)が設けられている。

小セクション(6)にはポリイミド管(9)が設けられている。使用する際には、加圧下の液体、例えば圧力 4 MNm^{-2} のもとの塩化ナトリウム溶液(約0.2重量%)を、ポリイミド管(7)から容器(1)の小セクション(5)に注入し、ポリイミド管(8)から排出する。圧力を十分に逆浸透を起すこと、一部分の水は膜(2)を透過してセクション(6)に入り、そこからポリイミド管(9)を通過して排出される。この装置は閉鎖気密(約25°C)で運転することができるが、より高温を使用してもよい。運転法では、容器(1)の小セクション(6)に更にポリイミド管を接続することができ、これによって、収集すべき液体であるキャリア液体の連続流をセクション(6)に連通する。その他の変形および変法を当業者が公知の習性で実施することができる。

〔実施例〕

以下、実施例によって本発明の各種の態様を説明するが、これは本発明を限定するものではない。

第 1 表

| 例 No | 溶 剤 混 合 物 | | アルター値 (a) |
|---------|---------------|-------------|----------------|
| | 成 分 | 組成 (重量%) | |
| 1 | 水 | 1 | D 7.53 |
| | メチルエチル ケトン | 84 | P 5.9 H 4.4 |
| 2 | 水 | 10 | D 7.45 |
| | アセトン | 90 | P 5.9 H 4.5 |

以下の実施例において部および%は特に断らない限り重量による。

例 1 及び 2

前記で定義したユニット(II)約 20 モル%と前記で定義したユニット(III)約 80 モル%[ここで Ph^1 と Ph^2 とは p-フェニレン基であり、M は水素原子である]とを含み、スルホン化比率 1:10 であり、そして前記で定義した製算粘度 0.82 のスルホン化ポリアリールエーテルスルホンコポリマーを、25℃の塩酸で溶剤混合物に溶解して溶剤混合物中のコポリマー 33 重量%の溶液を得た。使用した溶剤混合物の詳細を以下の第 1 表に示す。

以下省略

第 1 表の注

(a) 溶剤混合物のアルター値で、D はアルター D 値、P はアルター P 値、そして H はアルター H 値である。

メッシュ寸法 30 μm のゲージを通して溶液を通過し、20~30 分間 2000 rpm で遠心分離した。

溶液をガラス板上に乾燥し、黄銅スプレダーを

第 2 表

| 例 No | フィルムの厚さ (mm) | フラックス ($\text{m}/\text{日}$) | S R (%) |
|---------|-----------------|----------------------------------|------------|
| (b) | (c) | (d) | |
| 1 | 0.15 | 0.28 | 76.9 |
| 2 | 0.15 | 0.33 | 79.1 |

使用して所望の厚さのフィルムを板上に成形した。空气中で 1 分間乾燥した後、蒸留水中において約 0℃で 30 分間浸漬することによってフィルムの凝固を完了した。ガラス板およびその上に成形された膜を水から取り出し、ガラス板から膜を取りはずした。膜を蒸留水で洗浄し、試験に使うまで蒸留水中に貯蔵した。

固取した膜は、前記した形の装置を使用して試験した。その装置において、膜を多孔質支持体と接触させて配置し、その露出側(流路の側に空気にかざされた側)を、ゲージ圧 600 psi (4.14 MNm^{-2}) および温度 25℃で膜の表面を横切ってポンプ移送される塩化ナトリウム (0.2 重量%) 水溶液の連続流にさらした。膜を通過した液体を分析した。こうした 3 回の実験の結果を第 2 表に示す。

以下省略

第 2 表の注

(b) 例の番号は第 1 表に示した溶剤混合物に相当する。

(c) フラックス (flux) は 1 日に膜 (1 m^2 の面積) を通過する溶液の体積 (m^3) であり、 $\text{m}/\text{日}$ で表わす。

(d) S R は塩拒否 (Salt Rejection) の率であり、 NaCl に供給された溶液の導電率を測定し、そして膜を通過する溶液の導電率を測定し、更に関係式

$$\text{塩拒否 (\%) = } \left(1 - \frac{\text{透過水の導電率}}{\text{供給水の導電率}} \right) \times 100$$

から与えられる。

例3～5

Ⅲ々の比率のポリマー、及びⅢ々の比率のエチレングリコールとアセトンとの溶解混合物を用いて、例1及び2の方法を反復した。

使用した市販の材料及び得られた結果を第3表に示す。

以下空白

第3表

| 例 | 成分 (a) | 組成 (重量%) | アルミ層 (a) | フィルム厚 (m) | フラックス (m/d) | S. R. (d) |
|---|--------|----------|----------|-----------|-------------|-----------|
| 3 | P | 20 | D 271 | 0.15 | 1.51 | 6.56 |
| | E | 20 | P 52 | | | |
| | A | 60 | H 52 | | | |
| 4 | P | 33.3 | D 777 | 0.15 | 1.51 | 6.25 |
| | E | 43.3 | P 52 | | | |
| | A | 23.3 | H 60 | | | |
| 5 | P | 20 | D 778 | 0.15 | 0.36 | 7.87 |
| | E | 30 | P 52 | | | |
| | A | 50 | H 62 | | | |

注 (a) 第1表の(a)に記載した通りである。

(b)及び(c)いずれも第2表の注に記載した通りである。

(e) 成分中

Pは例1及び2において使用されたスルホン化されたポリアルエーテルスルホンポリマーであり；

Eはエチレングリコールであり；そして

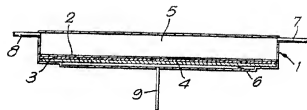
Aはアセトンである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による膜を使用することのできる逆浸透セルの説明図である。

1…容器；2…膜；5, 6…セクション；7, 8, 9…パイプライン。

以下空白



第1図

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁴

C 08 L 81/06

識別記号

L R F

庁内整理番号

2102-4J

⑥発明者 ジョン ウィリアム
スミス

イギリス国、リバプール、ウォルトン、エイボン クローズ、17

手続補正書(方式)

昭和61年8月7日

特許庁長官 黒田明彦 殿

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

明細書の浄書(内容に変更なし)

8. 添附書類の目録

浄書明細書

1通

1. 事件の表示

昭和51年特許第117706号

2. 発明の名称

スルホン化ポリアリアルエーテルスルホンの陰液

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

名称 インベリアル ケミカル
インダストリーズ パブリック
リミテッド カンパニー

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号
静光庵プロダクト 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579) 青木 朗

(外4名)

文書特
印
理士
印
理士

5. 補正命令の日付

昭和61年7月29日(発送日)